



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |    |   |
|---|----|---|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :<br>C08F 8/32, C09K 7/06 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/31154</b>   |
|   |    | (43) Date de publication internationale: 2 juin 2000 (02.06.00) |

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02497

(22) Date de dépôt international: 23 novembre 1998 (23.11.98)

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA FR US):  
SOFITECH N.V. [BE/BE]; Rue de Stalle 142, B-1180  
Brussels (BE).(71) Déposant (CA seulement): SCHLUMBERGER CANADA  
LIMITED [CA/CA]; 24th Floor, Monenco Place, 801 6th  
Avenue S.W., Calgary, Alberta T2P 3W2 (CA).(71) Déposant (FR seulement): COMPAGNIE DES SERVICES  
DOWELL SCHLUMBERGER [FR/FR]; 50, avenue  
Jean-Jaurès, F-92541 Montrouge (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MONFREUX,  
Nathalie [FR/FR]; E.S.P.C.I. (Ecole Supérieure de Physique  
et de Chimie Industrielle), 10, rue Vauquelin, F-75005  
Paris (FR). PERRIN, Patrick [FR/FR]; E.S.P.C.I. (Ecole  
Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle), 10,  
rue Vauquelin, F-75005 Paris (FR). LAFUMA, Françoise  
[FR/FR]; E.S.P.C.I. (Ecole Supérieure de Physique et de  
Chimie Industrielle), 10, rue Vauquelin, F-75005 Paris  
(FR). SAWDON, Christopher [GB/GB]; 6 Southview Road,  
Biscovey Par PL24 2HJ (GB).(74) Mandataire: MENES, Catherine; Etudes et Productions  
Schlumberger, Division Dowell, 26, rue de la Cavée, Boîte  
postale 202, F-92142 Clamart Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet  
ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: INVERTIBLE EMULSIONS STABILISED BY AMPHIPHILIC POLYMERS AND APPLICATION TO BORE FLUIDS

(54) Titre: EMULSIONS INVERSABLES STABILISEES PAR DES POLYMERES AMPHIPHILES. APPLICATION A DES FLUIDES  
DE FORAGE

(57) Abstract

The invention concerns modified hydrophobic polyelectrolytes by amide formation of a hydrophilic skeleton by n-alkylamines whereof the alkyl chain comprises 6 to 22 carbon atoms. Preferably, the amide formation is obtained by di-n-dodecylamine. The hydrophilic skeleton is preferably a sodium polyacrylate or polyacrylic acid corresponding to a statistical acrylate-AMPS copolymer. Said polymers can be used for stabilising direct or invert emulsions likely to be destabilised or inverted by a modification in the degree of salinity of the aqueous phase or a pH modification. The invention is particularly useful for stabilising oil drilling fluids or the like in particular drilling, fracturation, acidification or completion fluids.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des polyélectrolytes modifiés hydrophobes par amidification d'un squelette hydrophile par des n-alkylamines dont les chaînes alkyl comportent de 6 à 22 atomes de carbone. De façon préférée, l'amidification est obtenue par de la di-n-dodécylamine. Le squelette hydrophile est de préférence un polyacrylate de sodium ou l'acide polyacrylique correspondant ou un copolymère statistique d'acrylate-AMPS. Les polymères selon l'invention peuvent être utilisés pour stabiliser des émulsions directes ou inverses susceptibles d'être déstabilisées ou inversées par une modification du degré de salinité de la phase aqueuse ou une modification du pH. L'invention s'applique notamment à la stabilisation de fluides de forages pétroliers ou analogues en particulier les fluides de forage, de fracturation, d'acidification ou de complétion.

# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   |    |  | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | ML | Mali                                     | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MN | Mongolie                                 | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MR | Mauritanie                               | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MW | Malawi                                   | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | MX | Mexique                                  | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NE | Niger                                    | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NL | Pays-Bas                                 | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NO | Norvège                                  | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | NZ | Nouvelle-Zélande                         |    |                       |
| CM | Cameroun                  |    |   | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CN | Chine                     | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | KZ | Kazakstan                                     | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DK | Danemark                  | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| EE | Estonie                   | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |

## **Emulsions inversables stabilisées par des polymères amphiphiles.**

### **Application à des fluides de forage**

La présente invention a pour objet la stabilisation d'émulsions par des polymères amphiphiles.

- 5 Elle s'applique notamment à la préparation d'émulsions stables capables d'être inversées à la demande de façon à permettre la séparation et la récupération des liquides non miscibles. L'invention a également pour objet des fluides utilisés pour le forage, la complétion ou la simulation de puits d'hydrocarbures, géothermiques ou analogues.

- 10 Une émulsion est un exemple de système colloïdal formé de deux liquides non miscibles, l'un étant finement dispersé sous forme de gouttelettes dans l'autre. Généralement, une émulsion préparée par simple agitation des deux liquides n'est pas stable de sorte qu'un agent émulsifiant doit être ajouté pour faciliter l'émulsion et la stabiliser.

- 15 Pour certaines applications, il est souhaitable de disposer d'émulsions stables sur une longue durée, mais capables d'être déstabilisées simplement. Tel est notamment le cas avec les boues de forage utilisées lors de la construction des puits d'hydrocarbures ou analogues. Les boues de forage assurent plusieurs fonctions fondamentales lors de la construction d'un puits parmi lesquelles la lubrification et le refroidissement de l'outil de forage, le contrôle de la pression hydrostatique dans le puits pour contrebalancer la pression des formations traversées et l'évacuation vers la surface des déblais de forage.

- 20 Les boues de forage sont classées selon trois grandes catégories en fonction de la nature de leur phase continue :

- les boues dites à l'eau, avec une phase continue essentiellement formée d'eau mais qui peut contenir éventuellement des additifs tels que de l'huile émulsionnée, des sels et des polymères hydrosolubles,
- 25 • les boues à l'huile, dont la phase continue est essentiellement constituée d'huile, avec au plus de 1 à 15% d'eau dispersée et
- les boues eau dans l'huile, émulsions inverses qui peuvent contenir jusqu'à 60% d'eau.

- 30 Les boues de forage comportent également des solides comme par exemple des argiles ajoutées délibérément pour contrôler la densité de la boue et son pouvoir suspensif, ou provenant de la formation forée.

Les boues de type émulsion inverse ont de multiples avantages mais ceux-ci sont de plus en plus souvent mis en balance avec les problèmes environnementaux, notamment pour les forages en mer. La boue elle-même est toujours recyclée mais il faut se débarrasser des déblais après les avoir séparés en surface par des moyens de séparation mécaniques des solides. Dans le cas des réglementations les plus strictes, le rejet en mer des déblais n'est autorisé que si ceux-ci contiennent moins de 1% de produits organiques, teneur qui est largement dépassée avec les boues de type émulsion inverse en raison du film de boue qui souille les déblais et qui ne peut être éliminé par les moyens mécaniques utilisés.

Il a été proposé de 'laver' les déblais avant de les rejeter en mer. Toutefois, les agents tensioactifs ajoutés pour stabiliser l'émulsion inverse s'avèrent si efficaces que l'eau de lavage est elle-même émulsionnée dans la boue, de sorte que l'huile est très peu dispersée dans l'eau de lavage alors que le volume de boue augmente, ainsi que sa viscosité. L'ajout de détergents pour déstabiliser ces émulsions inverses s'est également avéré largement inefficace. Par ailleurs, ces détergents posent eux-mêmes des problèmes environnementaux.

GB-2,309,240 décrit des émulsions eau dans huile qui sont inversées lorsque l'on diminue la salinité de la phase aqueuse par la simple addition d'eau fraîche ou même d'eau de mer. Cette propriété remarquable est obtenue en utilisant comme agent émulsionnant des combinaisons de tensioactifs non-ioniques du type éthoxylates et de tensioactifs anioniques sulfonates. Mais ces combinaisons de tensioactifs ne permettent pas l'obtention simultanée de toutes les propriétés souhaitées, à savoir principalement conférer une grande stabilité à l'émulsion, y compris aux températures élevées, avec des additifs faiblement toxiques et biodégradables.

Récemment, quelques auteurs ont proposé d'utiliser comme agent émulsifiant des polymères amphiphiles. Dans la plupart des cas, les travaux ont porté sur des copolymères à greffons polyoxyéthylènes et ont montré que la stabilité de l'émulsion directe (huile dans l'eau) augmente avec la proportion de greffons et avec leur longueurs. R.Y. Lochhead, notamment dans ACS Symp. Seris, 462, 101, 1991 et dans d'autres articles publiés avec ses collaborateurs a par ailleurs décrit des polyacrylates modifiés hydrophobes, avec pour squelette hydrophile un acide polyacrylique réticulé de masse élevée modifié à moins de 1% en moles par des alkylméthacrylates ou des alkylcrylates de longues chaînes ou encore avec une proportion non définie de résidus hydrophobes Carbopol. Les émulsions obtenues avec de fortes concentrations de ces polyacrylates modifiés hydrophobes sont déstabilisées par ajout d'électrolyte.

Il subsiste le besoin de polymères bien définis capables de stabiliser des émulsions.

La présente invention a pour objet des polyélectrolytes modifiés hydrophobes par amidification d'un squelette hydrophile par des n-alkylamines, de préférence des di-n-alkylamines dont les chaînes alkyl comportent de 6 à 22 atomes de carbone. De façon préférée, l'amidification est  
5 obtenue par de la di-n-dodécylamine  $\text{HN}-(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ .

La proportion d'alkylamines introduite dans le squelette hydrophile doit être telle que le polymère modifié est substantiellement insoluble dans l'eau pure. De façon préférée, elle est comprise entre 0,10 et 0,50 mole de n-alkylamine par mole de polymère hydrophile.

Le squelette hydrophile est de préférence un polyacrylate de sodium de masse molaire variée, de  
10 préférence la masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 50.000 et 2.000.000 et de préférence encore entre 100.000 et 1.500.000.- ou l'acide polyacrylique correspondant - ou un copolymère statistique d'acrylate et acide 2-acrylamido-2-méthyl propane sulfonique (AMPS) de composition variable. De préférence, le copolymère statistique comporte entre 0,3 et 0,7 moles d'AMPS par mole d'acrylate.

15 Plus généralement, le polymère hydrophile est un homopolymère ou un copolymère à base de monomères choisis parmi notamment polymère comportant un ou plusieurs co-monomères choisis parmi notamment parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou tout autre dérivé alkyl substitué en  $\beta$  de l'acide acrylique ou des esters de ces acides obtenus avec des mono ou polyalkyleneglycols, l'acrylamide, le méthacrylamide, la vinylpyrrolidone, l'acide itaconique,  
20 l'acide maléique, le 2-acrylamido 2-méthyle propane sulfonate (AMPS), l'acide styrene-4-sulfonique ou l'acide vinylsulfonique.

Les polymères contenant des groupes acides carboxylates ou sulphonates peuvent être pour tout ou partie neutralisés par des bases organiques ou des hydroxydes de métaux et sont alors utilisés sous la forme de sels d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

25 L'invention a également pour objet des émulsions stabilisées par les polymères modifiés selon l'invention, comme par exemple des peintures. Selon le degré de modification et les monomères de départ, les polymères selon l'invention sont effectifs comme stabilisants d'émulsion directe ou inverse, l'émulsion pouvant être déstabilisée ou inversée par une réduction de la salinité de la phase aqueuse ou une neutralisation de l'acide. Ce phénomène est avantageusement mis à profit  
30 dans des fluides utilisés pour les forages pétroliers ou analogues, en particulier les fluides de

forage, de fracturation, d'acidification ou de complétion. La déstabilisation de l'émulsion inverse (ou son inversion) est obtenue par exemple en ajoutant de l'eau fraîche ou du moins une eau peu salée (à la limite de l'eau de mer), de la soude caustique, de la potasse, du carbonate de sodium ou de potassium ou des sels de sodium ou de potassium, de complexants tels que des polyphosphates, des citrates, de l'acide éthylène diamine tétraacétique EDTA ou du nitrilotriacétate de sodium (NTA). La déstabilisation de l'émulsion permet de récupérer la phase organique (huile) pour la recycler et d'éliminer les déchets minéraux, tels que les débris de forage, qui ne sont plus alors mouillés par l'huile.

L'invention est plus précisément décrite à l'aide des exemples suivants qui illustrent des voies de synthèses de polymères selon l'invention et leurs propriétés stabilisatrices d'émulsions.

## I - SYNTHÈSE DES POLYACRYLATES MODIFIÉS HYDROPHOBES

### a) Acides Polyacryliques précurseurs

Deux polymères commerciaux, fournis par Polysciences et Scientific Polymer Products Inc. ont été utilisés, notés P et PP pour le dérivé de masse moléculaire plus élevée. PP est fourni sous forme solide. P, commercialisé en solution aqueuse est dilué à 10% puis lyophilisé. Les deux composés sont par la suite utilisés sous forme solide.

Leurs analyses sous forme basique par chromatographie par exclusion de taille en solution aqueuse sont reportées dans le tableau suivant :

| Type de polymères :                     | P      | PP      |
|---|--------|---------|
| masse molaire au pic (g/mol)            | 46000  | 700000  |
| masse molaire moyenne en nombre (g/mol) | 42000  | 74000   |
| masse molaire moyenne en poids (g/mol)  | 125000 | 1260000 |
| indice de polydispersité                | 3      | 17      |

Les deux polymères ont des distributions très larges mais on peut néanmoins estimer que le degré de polymérisation en poids du polymère PP est 10 fois celui de P.

Par la suite, nous noterons PX le dérivé obtenu lorsque X% en moles de didodécylamine sont introduits pour le greffage du polyacrylate P, et PPX pour le dérivé du polyacrylate PP. Les dérivés sont dits moyennement greffés si X est compris est supérieur à 5 et inférieur à 40 et fortement greffés pour X supérieur ou égal à 40.

*b) Synthèse des dérivés moyennement greffés.*

La réaction des amines avec les acides carboxyliques dans un solvant aprotique, la N-méthyl-2-pyrrolidone NMP, en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agent de couplage, est utilisée pour la modification de l'acide polyacrylique. La consommation de DCC conduit à la formation de dicyclohexylurée - DCU.

Exemple de mode opératoire : synthèse du polymère P30 :

2,27 g d'acide polyacrylique (0,03 mole compte tenu d'une teneur en eau de 5 % en poids) sont dissous dans 60 ml de NMP dans un bain thermostaté à 60 °C. Une première moitié des réactifs est ajoutée : 1,59 g ( $9 \cdot 10^{-3}$  mol) d'amine préalablement dissoute à chaud dans 13 ml de NMP, puis 1,39 g ( $1,35 \cdot 10^{-2}$  mol) de DCC dissous dans 7 ml de NMP sont introduits goutte à goutte dans le ballon. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation vive pendant 4 heures avant l'introduction selon le même processus de la deuxième moitié des réactifs - amine et DCC. 24 heures environ après le début de la réaction, le ballon est refroidi dans un bain de glace. Les cristaux de DCU formés sont filtrés sur fritté n°4. Le filtrat est alors neutralisé sous agitation vive par ajout de 6 équivalents de soude 10M. Le mélange est laissé sous agitation 4 heures puis filtré sur fritté n°4. Le précipité est lavé avec 20 ml de NMP chaude puis deux fois 50 ml de méthanol. Le polymère est purifié à l'aide d'un Soxhlet pourvu d'une cartouche de cellulose par extraction au méthanol chaud.

*c) Synthèse des dérivés fortement greffés.*

On utilise une méthode semblable à la méthode utilisée pour les dérivés moyennement greffés mais en utilisant l'addition d'un équivalent de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et d'un équivalent de 1-hydrobenzotriazole (HOBt) - par rapport à l'amine - pour augmenter le rendement de la réaction d'amidification

Exemple de mode opératoire : synthèse des polymères P40 et P'40 :

5,25 g (0,07 mol, compte tenu de 5 % d'eau dans le polymère) d'acide polyacrylique sont dissous dans 150 ml de NMP, et laissés sous agitation 12 heures à 60 °C. 4,96 g (0,028 mol) de di-n-dodécylamine (didodécylamine), 1,89 g (0,028 mol) de (HOBt) puis 2,88 g (0,028 mol) de DCC sont introduits successivement après dissolution préalable dans la NMP chaude. La seconde partie des réactifs est ajoutée de la même manière quatre heures plus tard: 4,96 g (0,028 mol) de didodécylamine, 1,89 g (0,028 mol) de HOBt puis 2,88 g (0,028 mol) de DCC sont introduits successivement après dissolution préalable dans la NMP chaude. La température est maintenue à

- 60 °C pendant 24 heures après la première introduction de réactifs. Le milieu réactionnel est alors refroidi à 0 °C, et les cristaux de dicyclohexylurée formés sont filtrés sur fritté n°4. Le polymère modifié est ensuite précipité par neutralisation : 6 équivalents de soude 10 M ajoutés goutte à goutte au filtrat. Après environ 12 heures d'agitation, la suspension obtenue est filtrée sur fritté n°4, et le polymère est lavé avec du méthanol puis séché sous vide à température ambiante à l'aide d'une pompe à palettes. La suspension aqueuse de polymère à 10 % est dialysée avec une membrane dont le seuil de coupure est de 12000 g/mol dans une solution aqueuse de soude stabilisée à pH 9. Après plusieurs jours de dialyse, lorsque le pH du milieu est stable, la suspension est concentrée et lyophilisée.
- 10 Pour les dérivés les plus hydrophobes ( $X > 40$ ), un premier filtrat dans la NMP est récupéré et traité classiquement. Cette fraction correspond du polymère correspond au polymère PX, une seconde fraction du polymère est récupérée par précipitation partielle avec la dicyclohexylurée. Les deux composés sont alors séparés par lavages successifs à l'éther éthylique. La solution de polymère dans l'éther est alors concentrée et reprise dans la NMP Cette deuxième fraction, notée
- 15 P'X est alors traitée comme la première.

#### *d) Acidification des dérivés greffés*

- Les dérivés obtenus sous forme basique sont passés sous forme acide. Le polymère réduit en poudre est versé dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1M. Après 12 heures sous agitation vive, la solution est filtrée. Le précipité est lavé à l'eau pure puis séché sous vide à température
- 20 ambiante.

Par la suite, nous noterons de la même façon, les polyacrylates greffés et les acides polyacryliques greffés, étant entendu que les polyacrylates testés sont des sels de sodium

#### *e) Analyse des polyacrylates greffés*

- Chaque composé a été soumis à une analyse élémentaire pour déterminer les pourcentages
- 25 respectifs en C, H, N et Na. Les rapports  $\frac{\%C}{\%Na}$  et  $\frac{\%N}{\%Na}$  permettent de déduire X.

Les résultats sont résumés au tableau suivant :



| nom du polymère                               | P6 | P15 | P25 | P30 | P40 | P50 | P'50 | PP50 |
|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| taux de greffage (%)                          | 3  | 12  | 22  | 30  | 35  | 51  | 48   | 47   |
| pourcentage d'eau en poids                    | 20 | 15  | 8   | 9   | 9   | 10  | 10   | 10   |
| Analyse des acides<br>polyanioniques modifiés | 99 | 100 | 99  | 94  | 89  | 63  | 61   | 75   |

*f). Viscosité en solution aqueuse*

On a étudié la viscosité en 'solution' aqueuse des polyacrylates modifiés sur des solutions à 1% de polymère. Le polymère le moins greffé a un comportement de polymère hydrosoluble associatif : l'association des greffons alkyles dans des zones hydrophobes provoque une  
 5 réticulation physique du milieu et une augmentation de viscosité nette par rapport au polyacrylate précurseur. Pour les polymères moyennement greffés (chaînon dialkyls à plus de 10%), non hydrosolubles, la viscosité relative dans l'eau est inférieure à celle du polyacrylate précurseur. Pour les polymères les plus greffés, fortement hydrophobes (P50, P'50 et PP50), la viscosité relative dans l'eau est proche de 1.

10

## II - SYNTHÈSE DE TERPOLYMERES AA-AMPS GREFFES.

La préparation de terpolymères à base de d'AMPS (acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique) s'effectue en deux étapes : la synthèse de copolymères d'acide acrylique et d'AMPS par voie radicalaire et la modification hydrophobe de ces copolymères. Dans les exemples qui  
 15 suivent, les copolymérisations acide acrylique / AMPS sont réalisées avec un couple ammonim peroxodisulfate (APS) et tétraméthyléthylène diamine (TEMEDA) comme initiateur.

On note PAAMPS-y,nQ un copolymère obtenu avec y% de moles de monomère AMPS et synthétisé avec nQ mol. d'initiateur, 1 Q correspondant à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol. d'APS et  $10^{-3}$  mol. de TEMEDA.

20

Exemple de mode opératoire : synthèse de PA-AMPS-50, 1Q

A température ambiante, dans un ballon placé sous agitation magnétique et atmosphère inerte, on dissout dans 100 ml d'eau distillée désionisée 7,42 g ( $3,58 \cdot 10^{-2}$  mol) d'AMPS, 2,58 g ( $3,58 \cdot 10^{-2}$  mol) d'acide acrylique et 0,25 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) d'APS. Le pH est ajusté à 9 par addition de soude.

25 Après 30 minutes, on introduit 0,25 g ( $10^{-3}$  mol) de TEMEDA. Après 4 heures, le polymère est

précipité dans l'acétone et séché sous vide. Une solution aqueuse à 5% est préparée est filtrée sur une membrane dont le seuil de coupure est de 10000 g/mol. La solution dialysée est alors concentrée et une solution aqueuse du polymère ainsi obtenu est passé sous forme acide à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. La solution récupérée en sortie de colonne est concentrée et lyophilisée.

Le greffage du polymère s'effectue en reprenant le même mode opératoire que dans le cas des polyacrylates modifiés hydrophobes. La forme acide des copolymères est solubilisée dans de la NMP puis un équivalent - par rapport à l'AMPS- de soude est ajouté avant de suivre la procédure habituelle de greffage. La réaction d'amidification est réalisée en présence d'un équivalent DCC et d'un équivalent HOBt par rapport à l'amine

Par la suite, les terpolymères AA-AMPS greffés sont notés C Z X où Z est le pourcentage d'unités AMPS en moles et X le pourcentage de didodécylamine, arrondi en moles de modification effective.

Le taux de modification effectif a été déterminé par spectroscopie RMN<sup>13</sup> C e fonction du nombre de moles X' de didodécylamine introduit pour le greffage. Compte tenu de l'imprécision des mesures, on choisit de désigner le polymère avec une valeur arrondie de X.

| Z  | X' | RMN <sup>13</sup> C | Désignation du polymère |
|----|----|---------------------|-------------------------|
| 40 | 5  | 4                   | C-40-5                  |
| 40 | 20 | 10                  | C-40-10                 |
| 40 | 60 | 40                  | C-40-40                 |
| 60 | 20 | 11                  | C-60-10                 |
| 60 | 40 | 20                  | C-60-20                 |
| 60 | 60 | 30                  | C-60-30                 |

### III - EMULSIONS STABILISEES PAR DES POLYMERES GREFFES SELON L'INVENTION

Des volumes de 10 ml d'émulsion ont été préparés en mélangeant une phase aqueuse [eau pure ou fortement saline avec 20% en masse de chlorure de sodium ou de calcium], une phase organique constituée par de l'1-hexadécène et 1% de polymère greffé. On note E4-H6 une émulsion préparée avec 4 ml d'eau salée et 6 ml de 1-hexadécène

Il est connu que le type d'émulsion peut dépendre de l'ordre de mélange des composants. Aussi, a-t-on utilisé un protocole précis pour la préparation des émulsions : à température ambiante, 100 mg de polymère sont agités pendant 48 heures dans le volume d'hexadécène. Puis, le volume de la phase aqueuse est ajouté et le mélange est dispersé par agitation pendant 3 minutes à 24000

5 tours/minute.

#### A - Emulsions de type eau pure - hexadécène

| Emulsion stabilisée par les polyacrylates greffés |          |      |      |      |      |       |      |      |      |
|---|----------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| P50   | EAU DANS |      |      |      |      |       |      |      |      |
| P40   | HUILE    |      |      |      |      |       |      |      |      |
| P30   |          |      |      |      |      | HUILE | DANS |      |      |
| P25   |          |      |      |      |      | L'EAU |      |      |      |
| P15   |          |      |      |      |      |       |      |      |      |
|   | E1H9     | E2H8 | E3H7 | E4H6 | E5H5 | E6H4  | E7H3 | E8H2 | E9H1 |

| Emulsion stabilisée par les acides polyacryliques greffés |          |      |      |      |      |      |       |      |      |
|---|----------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| P50   | EAU DANS |      |      |      |      |      |       |      |      |
| P40   | HUILE    |      |      |      |      |      |       |      |      |
| P30   |          |      |      |      |      |      | HUILE | DANS |      |
| P25   |          |      |      |      |      |      | L'EAU |      |      |
| P15   |          |      |      |      |      |      |       |      |      |
|   | E1H9     | E2H8 | E3H7 | E4H6 | E5H5 | E6H4 | E7H3  | E8H2 | E9H1 |

| Emulsion stabilisée par les terpolymères AA-AMPS greffés |          |      |      |      |      |      |       |      |      |
|--|----------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| C-40-40  | EAU DANS |      |      |      |      |      |       |      |      |
| C-60-30  | HUILE    |      |      |      |      |      | HUILE | DANS |      |
| C-60-20  |          |      |      |      |      |      | L'EAU |      |      |
| C-60-10  |          |      |      |      |      |      |       |      |      |
|  | E1H9     | E2H8 | E3H7 | E4H6 | E5H5 | E6H4 | E7H3  | E8H2 | E9H1 |

- 10 Si le polymère n'est pas trop hydrophile (greffage inférieur à 30% pour les polymères chargés ; l'acidification des polyacrylates conduisant à une neutralisation des charges), on note que pour

un polymère stabilisant donné, l'émulsion peut être inversée par changement de la fraction volumique.

A une fraction volumique donnée, l'émulsion peut être inversée par augmentation de l'hydrophobie du stabilisant, c'est à dire par augmentation du taux de greffage.

## 5 B - Emulsions de type phase saline - hexadécène

Pour ces tests et tous les suivants, on a choisi une composition 'neutre' avec un demi volume de solution aqueuse saline et un demi volume d'huile. Après 24 heures, on relève le pourcentage de volume émulsionné et l'aspect de l'émulsion. Lorsque les gouttes sont de l'ordre du millimètre, les émulsions sont dites translucides millimétriques ; des gouttes plus fines donnent des émulsions troubles ; enfin des gouttes de l'ordre du micromètre donnent une émulsion blanche.

| Emulsion stabilisée par les polyacrylates greffés |          |             |          |                 |                       |                 |
|---|----------|-------------|----------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|   | Eau pure |             | NaCl 20% |                 | CaCl <sub>2</sub> 20% |                 |
| P15   | 80%      | H/E blanche | 70%      | H/E translucide | 60%                   | E/H translucide |
| P25   | 70%      | H/E blanche | 60%      | E/H translucide | 60%                   | E/H translucide |
| P30   | 70%      | H/E blanche | 60%      | E/H translucide | 65%                   | E/H translucide |
| P40   | 80%      | H/E blanche | 55%      | E/H trouble     | 65%                   | E/H translucide |
| P50   | 75%      | E/H blanche | 75%      | E/H blanche     | 75%                   | E/H blanche     |
| P'50  | 70%      | E/H blanche | 75%      | E/H blanche     | 75%                   | E/H blanche     |
| PP50  | 70%      | E/H blanche | 60%      | E/H blanche     | 60%                   | E/H blanche     |

| Emulsion stabilisée par les acides polyacryliques greffés |          |             |          |                 |                       |                 |
|---|----------|-------------|----------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|   | Eau pure |             | NaCl 20% |                 | CaCl <sub>2</sub> 20% |                 |
| P15   | 30%      | E/H blanche | 65%      | E/H translucide | 60%                   | E/H translucide |
| P25   | 60%      | E/H blanche | 70%      | E/H translucide | 60%                   | E/H translucide |
| P30   | 70%      | E/H blanche | 70%      | E/H trouble     | 60%                   | E/H trouble     |
| P40   | 70%      | E/H blanche | 70%      | E/H blanche     | 70%                   | E/H blanche     |
| P50   | 70%      | E/H blanche | 70%      | E/H blanche     | 70%                   | E/H blanche     |
| P'50  | 70%      | E/H blanche | 70%      | E/H blanche     | 70%                   | E/H blanche     |
| PP50  | 70%      | E/H blanche | 70%      | E/H blanche     | 70%                   | E/H blanche     |

| Emulsion stabilisée par les terpolymères AA-AMPS greffés |          |             |   |                        |
|--|----------|-------------|---|------------------------|
|  | Eau pure |             | NaCl 20 %   | CaCl <sub>2</sub> 20 % |
| C-60-10  | 80%      | H/E blanche | Pas d'émulsion<br>Polymère précipité<br>à l'interface |                        |
| C-60-20  | 70%      | H/E blanche |   |                        |
| C-60-30  | 100%     | H/E blanche |   |                        |
| C40-40   | 75%      | H/E blanche | 60% E/H<br>translucide                                | 60% E/H blanche        |

#### IV - TESTS COMPARATIFS

##### *Polymères précurseurs non greffés*

- 5 On a préparé des émulsions selon la même méthode que précédemment (composition 'neutre', polymère à 1%), à partir d'un polyacrylate de sodium P, non greffé et des copolymères AA-AMPS, avec respectivement 40% et 60% de mol. d'AMPS. L'aspect et le volume ont été relevés deux heures après la préparation.

|                        | Eau pure                                       | NaCl 20 %                                      | CaCl <sub>2</sub> 20 %                          |
|------------------------|--|--|---|
| Polyacrylate de sodium | 5% huile, 60% émulsion blanche<br>H/E, 35% eau | deux phases distinctes                         | deux phases distinctes                          |
| C-40                   | deux phases distinctes                         | 5% huile, 85% émulsion blanche<br>H/E, 10% eau | 25% huile, 40% émulsion blanche<br>H/E, 35% eau |
| C-60                   | deux phases distinctes                         | 5% huile, 90% émulsion blanche<br>H/E, 5% eau  | 10% huile, 60% émulsion blanche<br>H/E, 30% eau |
|                        |  | H/E, 5% eau                                    | H/E, 30% eau                                    |

Dans tous les cas, seule une émulsion directe peut être formée.

#### 10 *Tensioactif*

Dans des conditions d'émulsification identiques, on a préparé des émulsions avec deux tensioactifs courants. Le monooléate de sorbitane est un tensioactif lipophile non ionique. L'AOT ou bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium est un tensioactif ionique hydrophile.

|                         | Eau pure |             | NaCl 20 %            |             | CaCl <sub>2</sub> 20 % |             |
|-------------------------|----------|-------------|----------------------|-------------|------------------------|-------------|
| monooleate de sorbitane | 80%      | E/H blanche | 80%                  | E/H blanche | 80%                    | E/H blanche |
| AOT                     | 75%      | H/E blanche | deux phases limpides |             | deux phases limpides   |             |

Pour le tensioactif non ionique, très fortement lipophile, seul le type E/H est obtenu quelle que soit la salinité de l'eau. Avec le tensioactif ionique hydrophile, une émulsion H/E est obtenue en eau pure. Lorsque du sel est ajouté, une émulsion inverse se forme mais extrêmement instable, les deux phases se séparant très rapidement.

## 5 V - TOXICITE DES POLYMERES GREFFES SELON L'INVENTION

La plupart des tensioactifs connus utilisés pour la préparation des émulsions ont une toxicité importante ; les polymères selon l'invention étant peu solubles dans l'eau et d'un poids moléculaire élevé, on pouvait s'attendre à une faible toxicité. C'est ce qui a été vérifié en testant le polymère P50 (polyacrylate de sodium) selon la méthode dite d'inhibition de croissance d'une algue marine unicellulaire (Algae Skeletonema Costatum).

La concentration qui inhibe la croissance de 50% de la population d'algues après 72 heures est de plus de 10000mg/l avec le polymère P50. Pour de nombreux tensioactifs connus, cette même concentration critique est inférieure à 10 mg/l, montrant par là tout l'intérêt des polymères selon l'invention pour la préparation d'émulsions en milieu sensible.

## Revendications

1. Polymère modifié hydrophobe par amidification d'un squelette polymère hydrophile par une ou plusieurs n-alkylamines dont les chaînes alkyl comportent de 6 à 22 atomes de carbone.
- 5 2. Polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la n-alkylamine est une di-n-alkylamine.
3. Polymère selon la revendication 2, caractérisé en ce que la di-n-alkylamine est la di-n-dodécylamine.
- 10 4. Polymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le squelette polymère hydrophile est un homopolymère ou un copolymère à base de monomères choisis parmi notamment parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou tout autre dérivé alkyl substitué en  $\beta$  de l'acide acrylique ou des esters de ces acides obtenus avec des mono ou polyalkyleneglycols, l'acrylamide, le méthacrylamide, la vinylpyrrolidone, l'acide itaconique, l'acide maléique, le 2-acrylamido 2-méthyle propane sulfonate (AMPS), l'acide styrène-4-sulfonique ou l'acide vinylsulfonique.
- 15 5. Polymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que le squelette hydrophile est un polyacrylate de sodium.
6. Polymère selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyacrylate de sodium a une masse molaire moyenne en poids comprise entre 50000 et 2000000 et de préférence entre 100000 et 1500000.
- 20 7. Polymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que le squelette hydrophile est un copolymère statistique d'acrylate et d'acide 2-acrylamido-2-méthyl propane sulfonique (AMPS).
8. Polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit copolymère statistique comporte entre 30 et 70% de moles d'AMPS par mole d'acrylate.
- 25 9. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le taux de modification effectif du polymère est compris entre 0,10 et 0,50 mole de n-alkylamine par mole de polymère hydrophile.

10. Application du polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 à la stabilisation d'émulsions.
11. Application du polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à la stabilisation de fluides de forages pétroliers ou analogues en particulier les fluides de forage, de  
5 fracturation, d'acidification ou de complétion.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR 98/02497

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F8/32 C09K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | US 4 675 359 A (HIROMITSU KADONO)<br>23 June 1987 (1987-06-23)<br>column 3, line 4 - line 55<br>column 1, line 5 - line 29<br>column 1, line 66 - column 2, line 61;<br>claims 1-9 | 1-11                  |
| Y          | US 4 602 067 A (R. E. STONG)<br>22 July 1986 (1986-07-22)<br>column 3, line 1 - line 14; claims 1-4  | 1-11                  |
| Y          | FR 2 693 202 A (SOCIETE FRANCAISE HOECHST)<br>7 January 1994 (1994-01-07)<br>page 1, line 1 - line 16<br>page 4, line 24 - page 5, line 4; claims<br>1-7                           | 1-11                  |
|            | -/--   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 1999

Date of mailing of the international search report

30/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

T/FR 98/02497

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                             | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y          | US 5 135 909 A (M. STEPHENS)<br>4 August 1992 (1992-08-04)<br>column 3, line 21 - line 60; claims 1-4<br>----- | 1-11                  |
| A          | EP 0 191 980 A (CALGON CORPORATION)<br>27 August 1986 (1986-08-27)<br>claims 1-7<br>-----                      | 1                     |
| A          | US 5 208 216 A (C. D. WILLIAMSON)<br>4 May 1993 (1993-05-04)<br>claims 1-20<br>-----                           | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/FR 98/02497

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4675359                                | A | 23-06-1987          | JP 1849538 C               | 07-06-1994          |
|   |   |                     | JP 5065521 B               | 17-09-1993          |
|   |   |                     | JP 60079013 A              | 04-05-1985          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| US 4602067                                | A | 22-07-1986          | US 4566978 A               | 28-01-1986          |
|   |   |                     | AT 35146 T                 | 15-07-1988          |
|   |   |                     | AU 551608 B                | 08-05-1986          |
|   |   |                     | AU 4264585 A               | 28-11-1985          |
|   |   |                     | BR 8502386 A               | 21-01-1986          |
|   |   |                     | CA 1227596 A               | 29-09-1987          |
|   |   |                     | DE 3563358 A               | 21-07-1988          |
|   |   |                     | DK 221785 A                | 22-11-1985          |
|   |   |                     | EP 0162666 A               | 27-11-1985          |
|   |   |                     | JP 61007302 A              | 14-01-1986          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| FR 2693202                                | A | 07-01-1994          | DE 4322128 A               | 13-01-1994          |
|   |   |                     | GB 2269178 A,B             | 02-02-1994          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| US 5135909                                | A | 04-08-1992          | EP 0572697 A               | 08-12-1993          |
|   |   |                     | US 5380705 A               | 10-01-1995          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| EP 191980                                 | A | 27-08-1986          | US 4652623 A               | 24-03-1987          |
|   |   |                     | AU 576644 B                | 01-09-1988          |
|   |   |                     | AU 5028485 A               | 29-05-1986          |
|   |   |                     | CA 1265297 A               | 30-01-1990          |
|   |   |                     | HK 53191 A                 | 19-07-1991          |
|   |   |                     | JP 61136509 A              | 24-06-1986          |
|   |   |                     | US 4726906 A               | 23-02-1988          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| US 5208216                                | A | 04-05-1993          | NONE                       |                     |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

/FR 98/02497

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F8/32 C09K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X           | US 4 675 359 A (HIROMITSU KADONO)<br>23 juin 1987 (1987-06-23)<br>colonne 3, ligne 4 - ligne 55<br>colonne 1, ligne 5 - ligne 29<br>colonne 1, ligne 66 - colonne 2, ligne 61; revendications 1-9 | 1-11                          |
| Y           | US 4 602 067 A (R. E. STONG)<br>22 juillet 1986 (1986-07-22)<br>colonne 3, ligne 1 - ligne 14;<br>revendications 1-4  | 1-11                          |
| Y           | FR 2 693 202 A (SOCIETE FRANCAISE HOECHST)<br>7 janvier 1994 (1994-01-07)<br>page 1, ligne 1 - ligne 16<br>page 4, ligne 24 - page 5, ligne 4;<br>revendications 1-7                              | 1-11                          |

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Permentier, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

FR 98/02497

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                            | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| Y         | US 5 135 909 A (M. STEPHENS)<br>4 août 1992 (1992-08-04)<br>colonne 3, ligne 21 - ligne 60;<br>revendications 1-4<br>---- | 1-11                          |
| A         | EP 0 191 980 A (CALGON CORPORATION)<br>27 août 1986 (1986-08-27)<br>revendications 1-7<br>----                            | 1                             |
| A         | US 5 208 216 A (C. D. WILLIAMSON)<br>4 mai 1993 (1993-05-04)<br>revendications 1-20<br>-----                              | 1                             |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

/FR 98/02497

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|---|--|
| US 4675359 A                                    | 23-06-1987             | JP 1849538 C<br>JP 5065521 B<br>JP 60079013 A   | 07-06-1994<br>17-09-1993<br>04-05-1985   |
| US 4602067 A                                    | 22-07-1986             | US 4566978 A<br>AT 35146 T<br>AU 551608 B<br>AU 4264585 A<br>BR 8502386 A<br>CA 1227596 A<br>DE 3563358 A<br>DK 221785 A<br>EP 0162666 A<br>JP 61007302 A | 28-01-1986<br>15-07-1988<br>08-05-1986<br>28-11-1985<br>21-01-1986<br>29-09-1987<br>21-07-1988<br>22-11-1985<br>27-11-1985<br>14-01-1986 |
| FR 2693202 A                                    | 07-01-1994             | DE 4322128 A<br>GB 2269178 A,B  | 13-01-1994<br>02-02-1994   |
| US 5135909 A                                    | 04-08-1992             | EP 0572697 A<br>US 5380705 A  | 08-12-1993<br>10-01-1995   |
| EP 191980 A                                     | 27-08-1986             | US 4652623 A<br>AU 576644 B<br>AU 5028485 A<br>CA 1265297 A<br>HK 53191 A<br>JP 61136509 A<br>US 4726906 A  | 24-03-1987<br>01-09-1988<br>29-05-1986<br>30-01-1990<br>19-07-1991<br>24-06-1986<br>23-02-1988   |
| US 5208216 A                                    | 04-05-1993             | AUCUN   |  |